

## DE19838845

### Publication Title:

Purification of acrylic acid, used e.g. in polymer production, involves crystallization from mixture with solvent of higher boiling solvent, preferably used as absorbent for gas from catalytic oxidation

### Abstract:

Purification of acrylic acid (I) comprises crystallization from a mixture containing (I) and a solvent (II) with a higher boiling point than (I). An Independent claim is also included for the production of (I) by preparing: (a) a gaseous reaction product with the composition of a reaction mixture from catalytic gas phase oxidation of 3 carbon (C) alkanes, alkenes, alkanols, alkanals and/or their precursors to (I); (b) absorbing the reaction product in (II) to give a mixture containing (I) and (II); and (c) purification as above.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 38 845 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 57/07**

⑲ Aktenzeichen: 198 38 845.4  
⑳ Anmeldetag: 26. 8. 1998  
㉑ Offenlegungstag: 2. 3. 2000

DE 198 38 845 A 1

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦④ Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165  
Mannheim

⑦② Erfinder:  
Eck, Bernd, 68519 Viernheim, DE; Thiel, Joachim,  
Dr., 67435 Neustadt, DE; Machhammer, Otto, Dr.,  
68163 Mannheim, DE; de Decker, Emile, Schoten,  
BE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Verfahren zur Reinigung und zur Herstellung von Acrylsäure

⑤⑦ In einem Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure wird die Acrylsäure aus einem Gemisch, das die Acrylsäure, ein höher als die Acrylsäure siedendes Lösungsmittel sowie ggf. zusätzliche Verunreinigungen enthält, kristallisiert. Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, das das oben genannte Reinigungsverfahren umfaßt.

DE 198 38 845 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure. Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure unter Verwendung des Reinigungsverfahrens.

- 5 Acrylsäure ist eine bedeutende Grundchemikalie. Aufgrund ihrer sehr reaktionsfähigen Doppelbindung sowie der Säurefunktion eignet sie sich insbesondere als Monomeres zur Herstellung von Polymerisaten, z. B. für Klebstoffe, Dispersionen, Lacke oder "Superabsorber".

Es ist allgemein bekannt, daß Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 200 und 400°C  
10 zweistufig über Acrolein hergestellt werden kann (vgl. z. B. DE-A-19 62431, DE-A-29 43 707, DE-C-12 05 502, DE-A-195 08 558, EP-A-0 257 565, EP-A-0 253 409, DE-A-22 51 364, EP-A-0 117 146, GB-B-1 450 986 und EP-A-0 293 224). Hierbei werden oxidische Mehrkomponenten-Katalysatoren z. B. auf der Basis von Oxiden der Elemente Molybdän, Bismut und Eisen (in der 1. Stufe) bzw. Molybdän und Vanadium (in der 2. Stufe) eingesetzt.

Aus DE-C-21 36 396 ist bekannt, die Acrylsäure aus den bei der katalytischen Oxidation von Propen bzw. Acrolein erhaltenen Reaktionsgasen durch Gegenstromabsorption mit einem hochsiedenden indifferenten, hydrophoben Lösungsmittel, vorzugsweise einem Gemisch aus 75 Gew.-% Diphenylether und 25 Gew.-% Diphenyl (das auch Diphyll genannt wird), abzutrennen. Weiterhin ist aus DE-A-24 49 780 das Abkühlen des heißen Reaktionsgases durch Teilverdampfen des Lösungsmittels in einem Direktkondensator (Quenchapparat) vor der Gegenstromabsorption bekannt. Problematisch  
15 ist hierbei sowie bei weiteren Verfahrensschritten der Anfall von Feststoffen in den Apparaten, der die Anlagenverfügbarkeit reduziert. Gemäß DE-A-43 08 087 kann dieser Feststoffanfall dadurch reduziert werden, indem man dem relativ unpolaren Gemisch aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl das polare Lösungsmittel 1,2-Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, zufügt.

In JP-A-7 032 417-R wird die Reinigung von (Meth)acrylsäure aus wäßriger Lösung beschrieben, indem diese mit Butadien, Hepten oder Toluol extrahiert wird, der Extrakt durch Destillation dehydratisiert wird und anschließend die  
25 Methacrylsäure durch Kühlen auskristallisiert wird. In JP-A-7 110 535-R wird ein ähnliches Reinigungsverfahren für Acrylsäure aus wäßriger Lösung beschrieben, bei dem Heptan oder Toluol zusammen mit einem Acrylat oder Acetat als Extraktionsmittel verwendet wird. Diesen beiden Druckschriften ist gemeinsam, daß die Acrylsäure aus einer wäßrigen Lösung durch Extraktion mit bestimmten organischen Lösungsmitteln, die niedriger als die Acrylsäure siedend, gewonnen wird.

In der DE-A-196 06 877 wird ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure beschrieben, bei dem ein die Acrylsäure enthaltendes, durch katalytische Gasphasenoxidation hergestelltes Produktgemisch mit einem hochsiedenden Lösungsmittel absorbiert wird und das beladene Lösungsmittel destilliert wird, wobei eine Rohacrylsäure aus dem Seitenabzug der Destillationskolonne entnommen wird, während am Kopf der Kolonne die Leichtsieder und am Sumpf der Kolonne die Schwertsieder und das hochsiedende Lösungsmittel abgezogen werden. Anschließend wird die Acrylsäure aus der  
35 Rohacrylsäure durch Kristallisation gewonnen. Nachteilig bei der Verfahrensweise der DE-A-1 96 06 877 ist, daß die destillative Abtrennung der Acrylsäure eine Rektifikationskolonne mit einer vergleichsweise hohen Zahl an theoretischen Böden (d. h. viele Einbauten) erfordert. Dies wiederum führt zu hohen Investitionskosten und bedingt weiterhin einen relativ hohen Druckverlust entlang der Kolonne. Um diesen zu überwinden, sind hohe Temperaturen längs der Kolonne erforderlich. So treten in der Kolonne Temperaturen zwischen 190°C im Sumpf und 80°C im Seitenabzug auf. Erhöhte Temperaturen erhöhen die Polymerisationsneigung der Acrylsäure. Um diese zu unterdrücken, wird deshalb in den Rücklauf ein Stabilisator wie Phenothiazin (vgl. z. B. EP-A-0 765 856) zugegeben. Trotz Stabilisierung kann jedoch die Polymerisatbildung in der Kolonne nicht gänzlich vermieden werden und gebildetes Polymerisat kann die Kolonne verstopfen, was ein Abschalten und Reinigen der Anlage erforderlich macht. Kriische Stellen sind insbesondere der Bereich des Seitenabzugs sowie der Bereich der Sumpfverdampfer der Kolonne.

45 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure zu schaffen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure zu schaffen, bei dem die Standzeit der hierfür verwendeten Anlage erhöht wird.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Acrylsäure aus einem Gemisch mit einem höhersiedenden Lösungsmittel direkt auskristallisiert werden kann. Insbesondere wurde gefunden, daß die Acrylsäure auch dann auskristallisiert werden kann, wenn das Gemisch zusätzlich Verunreinigungen oder NebenkompONENTEN, z. B. aus dem Herstellungsprozeß, enthält. Dies ermöglicht gegenüber dem Verfahren der DE-A-196 06 877 den Einsatz einer kleineren Rektifikationskolonne, da aus dem Seitenabzug der Kolonne eine vergleichsweise stärker verunreinigte Acrylsäure abgezogen werden kann, die dann anschließend kristallisativ aufgereinigt wird. Durch die kleinere Kolonne kann die Rektifikation bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden, was die Polymerisationsneigung der Acrylsäure senkt und damit die Betriebsdauer oder Standzeit der Acrylsäureanlage erhöht. Es kann sogar ganz auf die Rektifikationskolonne verzichtet werden und die Acrylsäure direkt aus dem bei der Absorption entstehenden Gemisch auskristallisiert werden. Dadurch kann keine Polymerisation der Acrylsäure mehr auftreten und die Betriebsdauer der Anlage verlängert sich noch mehr.  
55 Somit betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Acrylsäure aus einem Gemisch, das die Acrylsäure und ein höher als die Acrylsäure siedendes Lösungsmittel enthält, kristallisiert.

60 In einer Ausgestaltung betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, das folgende Stufen umfaßt:

- 65 (a) Herstellung eines gasförmigen Reaktionsprodukts, das im wesentlichen die Zusammensetzung eines Reaktionsgemischs der katalytischen Gasphasenoxidation von C<sub>3</sub>-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon zu Acrylsäure hat,  
(b) Absorption des Reaktionsprodukts mit einem höher als die Acrylsäure siedenden Lösungsmittel unter Erhalt eines Gemisches, das die Acrylsäure und das Lösungsmittel enthält, und.

(c) Reinigung der Acrylsäure aus dem Gemisch der vorhergehenden Stufe gemäß dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Reinigungsverfahren.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in der nachfolgenden Beschreibung und den Unteransprüchen definiert.

Vorliegend bezeichnen die Begriffe Hoch- oder Schwersieder, Mittelsieder und Leichtsieder sowie entsprechend aktivistisch gebrauchte Begriffe Verbindungen, die einen höheren Siedepunkt als die Acrylsäure besitzen (Hochsieder) bzw. solche, die in etwa den gleichen Siedepunkt wie Acrylsäure besitzen (Mittelsieder) bzw. solche, die einen niedrigeren Siedepunkt als die Acrylsäure besitzen (Leichtsieder).

Das Lösungsmittel, das in dem Gemisch enthalten ist, aus dem die Acrylsäure auskristallisiert wird, hat einen höheren Siedepunkt als die Acrylsäure, dessen Siedepunkt etwa 141°C beträgt. Vorzugsweise liegt der Siedepunkt des hochsiedenden Lösungsmittels wenigstens 20°C, insbesondere 50°C, stärker bevorzugt 70°C über dem Siedepunkt der Acrylsäure. Bevorzugte Lösungsmittel, wobei vorliegend der Begriff Lösungsmittel auch Lösungsmittelgemische umfaßt, haben Siedepunkte (bei Normaldruck) von 180 bis 400°C, insbesondere von 220 bis 360°C. Geeignete Lösungsmittel sind hochsiedende, extrem hydrophobe Lösungsmittel, die keine nach außen wirkende polare Gruppe enthalten, wie z. B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Mittelölfractionen aus der Paraffindestillation, oder Äther mit sperrigen Gruppen am O-Atom, oder Gemische davon, wobei diesen vorteilhafterweise ein polares Lösungsmittel, wie das in DE-A-43 08 087 offenbarte 1,2-Dimethylphthalat zugesetzt wird. Weiterhin eignen sich Ester der Benzoesäure und Phthalsäure mit geradkettigen 1 bis 8 Kohlenstoffatomen enthaltenden Alkanolen, wie Benzoesäure-n-butylester, Benzoesäuremethylester, Benzoesäureethylester, Phthalsäuredimethylester, Phthalsäurediethylester, sowie sogenannte Wärmeträgeröle, wie Diphenyl, Diphenylether und Gemische aus Diphenyl und Diphenylether oder deren Chloridivate und Triarylalkane, z. B. 4-Methyl-4'-benzyl-diphenylmethan und dessen Isomere 2-Methyl-2'-benzyl-diphenylmethan, 2-Methyl-4'-benzyl-diphenylmethan und 4-Methyl-2'-benzyl-diphenylmethan und Gemische solcher Isomere. Ein besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist ein Lösungsmittelgemisch aus Diphenyl und Diphenylether, insbesondere aus etwa 25 Gew.-% Diphenyl (Biphenyl) und etwa 75 Gew.-% Diphenylether, bezogen auf 100 Gew.-% Diphenyl und Diphenylether, wie z. B. das im Handel erhältliche Diphyl®. Vorzugsweise enthält dieses Lösungsmittelgemisch weiterhin ein polares Lösungsmittel wie Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Lösungsmittelgemisch.

Die Acrylsäure kann aus einem Gemisch kristallisiert werden, das neben der Säure und dem hochsiedenden Lösungsmittel zusätzlich Verunreinigungen oder NebenkompONENTEN enthält. Die Art der vorhandenen Verunreinigungen oder NebenkompONENTEN unterliegt keiner Beschränkung. Bevorzugt handelt es sich hierbei um bei der katalytischen Gasphasenoxidation zu Acrylsäure entstehende NebenkompONENTEN, wie z. B. Acrolein, Essigsäure, Propionsäure, Formaldehyd oder andere Aldehyde.

Zur Kristallisation eignen sich erfindungsgemäß Gemische, die vorzugsweise 60 bis 99,9 Gew.-% Acrylsäure, insbesondere 75 bis 98 Gew.-% Acrylsäure, am meisten bevorzugt 85 bis 96 Gew.-% Acrylsäure und 0,1 bis 40 Gew.-% hochsiedendes Lösungsmittel, insbesondere 2 bis 25 Gew.-% hochsiedendes Lösungsmittel, am meisten bevorzugt 4 bis 15 Gew.-% hochsiedendes Lösungsmittel, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Acrylsäure und Lösungsmittel, und weiterhin 0 bis 35 Gewichtsteile Verunreinigungen/NebenkompONENTEN, insbesondere 3 bis 15 Gewichtsteile Verunreinigungen/NebenkompONENTEN, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Acrylsäure und Lösungsmittel, enthalten.

Das verwendete Kristallisationsverfahren unterliegt keiner Beschränkung. Die Kristallisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, einstufig oder mehrstufig durchgeführt werden. Vorzugsweise erfolgt die Kristallisation einstufig. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Kristallisation als fraktionierte Kristallisation durchgeführt. Üblicherweise werden bei fraktionierter Kristallisation alle Stufen, die ein Kristallinat erzeugen, das reiner ist als die zugeführte Acrylsäurelösung, Reinigungsstufen genannt und alle anderen Stufen Abtriebsstufen genannt. Zweckmäßigerweise werden mehrstufige Verfahren hierbei nach dem Gegenstromprinzip betrieben, bei dem nach der Kristallisation in jeder Stufe das Kristallinat von der Mutterlauge abgetrennt wird und dieses Kristallinat der jeweiligen Stufe mit dem nächsthöheren Reinheitsgrad zugeführt wird, während der Kristallisationsrückstand der jeweiligen Stufe mit dem nächstniedrigen Reinheitsgrad zugeführt wird.

Vorteilhafterweise liegt die Temperatur der Lösung während der Kristallisation zwischen 14°C und -30°C, insbesondere zwischen 13°C und 0°C. Der Feststoffgehalt im Kristallisator liegt vorteilhafterweise zwischen 0 und 90 g, bevorzugt zwischen 20 und 80 g Feststoff/100 g.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung erfolgt die Kristallisation durch Kühlung von Apparatewänden oder durch Verdampfung der Lösung im Vakuum. Bei der Kristallisation durch Kühlung wird die Wärme über Kratzkühler, die mit einem Rührkessel oder einem Behälter ohne Rührwerk verbunden sind, abgeführt. Der Umlauf der Kristallsuspension wird hierbei durch eine Pumpe gewährleistet. Daneben besteht auch die Möglichkeit, die Wärme über die Wand eines Rührkessels mit wandgängigem Rührer abzuführen. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform bei der Kühlungskristallisation ist die Verwendung von Kühlscheibenkristallern, wie sie z. B. von der Fa. Gouda (Holland) hergestellt werden. Bei einer weiteren geeigneten Variante zur Kristallisation durch Kühlung wird die Wärme über herkömmliche Wärmeüberträger (bevorzugt Rohrbündel- oder Plattenwärmeüberträger) abgeführt. Diese Apparate besitzen im Gegensatz zu Kratzkühlern, Rührkesseln mit wandgängigen Rührern oder Kühlkristallscheiben keine Vorrichtung zur Vermeidung von Kristallschichten auf den wärmeübertragenden Flächen. Wird im Betrieb ein Zustand erreicht, bei dem der Wärmedurchgangswiderstand durch Kristallschichtbildung einen zu hohen Wert annimmt, erfolgt die Umschaltung auf einen zweiten Apparat. Während der Betriebszeit des zweiten Apparats wird der erste Apparat regeneriert (vorzugsweise durch Abschmelzen der Kristallschicht oder Durchspülen des Apparats mit ungesättigter Lösung). Wird im zweiten Apparat ein zu hoher Wärmedurchgangswiderstand erreicht, schaltet man wieder auf den ersten Apparat um usw. Diese Variante kann auch mit mehr als zwei Apparaten im Wechsel betrieben werden. Außerdem kann die Kristallisation durch eine herkömmliche Verdampfung der Lösung im Vakuum erfolgen. In einer weiteren vorteilhaften Ausführung der Erfindung erfolgt die Kristallisation in Apparaten, in denen die Kristalle im Kristallisationsapparat an gekühlten Flächen

aufwachsen, d. h. im Apparat fixiert sind (z. B. Schichtkristallisationsverfahren der Firma Sulzer Chemtech (Schweiz) oder Statisches Kristallisationsverfahren der Firma BEFS PROKEM (Frankreich)).

Zweckmäßigerweise werden nach der Kristallisation die erhaltenen Acrylsäurekristalle von der Mutterlauge abgetrennt. Die Art der Durchführung der Abtrennung unterliegt keinen besonderen Beschränkungen.

- 5 Für den Fall der Schichtkristallisation oder der Statischen Kristallisation kann die Trennung der Kristalle von der Mutterlauge im Kristallisationsapparat selbst erfolgen, da die Kristalle im Apparat fixiert sind und die Mutterlauge durch Abfließenlassen aus dem Apparat entfernt werden kann. Die Entfernung der Kristalle aus dem Kristallisationsapparat erfolgt durch Aufschmelzen der Kristalle und nachfolgendes Abfließenlassen der Schmelze. Für den Fall der Suspensionskristallisation eignen sich alle bekannten Verfahren der Fest-Flüssig-Trennung. In einer bevorzugten Ausführungsform
- 10 der Erfindung werden die Kristalle durch Filtrieren und/oder Zentrifugieren von der Mutterlauge abgetrennt.

Vorteilhafterweise wird dem Filtrieren oder Zentrifugieren eine Voreindickung der Suspension, zum Beispiel durch Hydrozyklon(e), vorgeschaltet. Zum Zentrifugieren eignen sich alle bekannten Zentrifugen, die diskontinuierlich oder kontinuierlich arbeiten. Am vorteilhaftesten werden Schubzentrifugen verwendet, die ein- oder mehrstufig betrieben werden können. Daneben eignen sich auch Schneckensiebzentrifugen oder Schneckenaustragszentrifugen (Dekanter).

15 Eine Filtration erfolgt vorteilhafterweise mittels Filternutschen, die diskontinuierlich oder kontinuierlich, mit oder ohne Rührwerk, oder mittels Bandfilter betrieben werden. Allgemein kann das Filtrieren unter Druck oder im Vakuum erfolgen.

- Während und/oder nach der Fest-Flüssig-Trennung können weitere Verfahrensschritte zur Steigerung der Reinheit der Kristalle bzw. des Kristallkuchens vorgesehen werden. In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung
- 20 schließt sich nach dem Abtrennen der Kristalle von der Mutterlauge ein ein- oder mehrstufiges Waschen und/oder Schwitzen der Kristalle oder des Kristallkuchens an. Beim Waschen liegt die Waschflüssigkeitsmenge geeigneterweise zwischen 0 und 500 g Waschflüssigkeit/100 g Kristallinat, vorzugsweise zwischen 30 und 200 g Waschflüssigkeit/100 g Kristallinat. Die verwendete Waschflüssigkeit unterliegt keiner Einschränkung. Vorteilhafterweise wird jedoch mit Reinprodukt gewaschen, d. h. mit einer Flüssigkeit, die Acrylsäure enthält, deren Reinheit höher ist als die des zu waschenden
- 25 Kristallkuchens. Daneben ist auch eine Wäsche mit Wasser möglich. Das Waschen kann in hierfür üblichen Apparaten erfolgen. Vorteilhafterweise werden Waschkolonnen, in denen die Abtrennung der Mutterlauge und das Waschen in einem Apparat erfolgen, Zentrifugen, die ein- oder mehrstufig betrieben werden können, oder Filternutschen oder Bandfilter verwendet. Das Waschen kann auf Zentrifugen oder Bandfiltern ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Hierbei kann die Waschflüssigkeit im Gegenstrom zum Kristallkuchen geführt werden.

- 30 Beim Schwitzen handelt es sich um ein lokales Abschmelzen verunreinigter Bereiche. Vorteilhafterweise beträgt die Schwitzmenge zwischen 0 und 100 g abgeschmolzenes Kristallinat/100 g Kristallinat vor dem Schwitzen, vorzugsweise zwischen 5 und 35 g abgeschmolzenes Kristallinat/100 g Kristallinat. Besonders bevorzugt ist die Durchführung des Schwitzens auf Zentrifugen oder Bandfiltern. Auch die Durchführung einer Kombination aus Waschen und Schwitzen in einem Apparat kann geeignet sein.

- 35 Die Reinheit der erhaltenen Kristalle beträgt in der Regel 95 bis 99,99 Gew.-% Acrylsäure, insbesondere 97 bis 99,9 Gew.-% Acrylsäure. Die Kristalle enthalten nurmehr ganz geringe Mengen an Lösungsmittel, Essigsäure, Propionsäure, Aldehyden und Maleinsäure.

In einer Ausgestaltung betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, das die oben definierten Stufen (a) bis (c) umfaßt.

40

#### Stufe (a)

- In Stufe (a) wird ein gasförmiges Reaktionsprodukt hergestellt, das im wesentlichen die Zusammensetzung eines Reaktionsgemischs der katalytischen Gasphasenoxidation von C<sub>3</sub>-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen
- 45 und/oder Vorstufen davon zu Acrylsäure hat. Besonders vorteilhaft wird das gasförmige Reaktionsprodukt durch katalytische Gasphasenoxidation von Propen oder Acrolein hergestellt. Als Ausgangsverbindungen können alle Vorstufen der genannten Verbindungen verwendet werden, bei denen sich die eigentliche C<sub>3</sub>-Ausgangsverbindung erst intermediär während der Gasphasenoxidation bildet. Besonders vorteilhaft ist die katalytische Gasphasenreaktion von Propen und/oder Acrolein zu Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff nach bekannten Verfahren, insbesondere wie sie in den oben
- 50 genannten Druckschriften beschrieben sind. Vorzugsweise wird hierbei bei Temperaturen zwischen 200 und 450°C und ggf. erhöhtem Druck gearbeitet. Vorzugsweise werden als heterogene Katalysatoren oxidische Mehrkomponenten-Katalysatoren auf der Basis der Oxide von Molybdän, Bismut und Eisen in der 1. Stufe (Oxidation von Propen zu Acrolein) und der Oxide von Molybdän und Vanadium in der 2. Stufe (Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure) eingesetzt. Wird
- 55 Propan als Ausgangsstoff verwendet, so kann dieses zu einem Propen-/Propan-Gemisch umgesetzt werden durch: katalytische Oxidehydrierung, wie z. B. in Catalysis Today 24 (1995), 307-313 oder US-A-5 510 558 beschrieben; durch homogene Oxidehydrierung, wie z. B. in CN-A-1 105 352 beschrieben; oder durch katalytische Dehydrierung, wie z. B. in EP-A-0 253 409, EP-A-0 293 224, DE-A-195 08 558 oder EP-A-0 117 146 beschrieben. Bei Einsatz eines Propen-/Propan-Gemischs wirkt Propan als Verdünnungsgas. Geeignete Propen-/Propan-Gemische sind auch Raffineriepropen (70% Propen und 30% Propan) oder Crackerpropen (95% Propen und 5% Propan). Grundsätzlich können Propen-/Propan-Gemische wie die o. g. mit Sauerstoff oder Luft oder einem Gemisch aus Sauerstoff und Stickstoff jeder Zusammensetzung
- 60 zu Acrolein und Acrylsäure oxidiert werden.

- Die Umsetzung von Propen zu Acrylsäure ist stark exotherm. Das Reaktionsgas, das neben den Edukten und Produkten vorteilhafterweise ein inertes Verdünnungsgas, z. B. Kreisgas (siehe unten), Luftstickstoff, einen oder mehrere gesättigte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe; insbesondere Methan und/oder Propan und/oder Wasserdampf enthält, kann daher nur
- 65 einen kleinen Teil der Reaktionswärme aufnehmen. Obwohl die Art der verwendeten Reaktoren an sich keiner Beschränkung unterliegt, werden meist Rohrbündelwärmetauscher verwendet, die mit dem Oxidationskatalysator gefüllt sind, da bei diesen der überwiegende Teil der bei der Reaktion freiwerdenden Wärme durch Konvektion und Strahlung an die gekühlten Rohrwände abgeführt werden kann.

Bei der katalytischen Gasphasenoxidation wird nicht reine Acrylsäure, sondern ein gasförmiges Gemisch erhalten, das neben der Acrylsäure als NebenkompONENTEN im wesentlichen nicht umgesetztes Acrolein und/oder Propen, Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Propan, Sauerstoff, Essigsäure, Propionsäure, Formaldehyd, weitere Aldehyde und Maleinsäureanhydrid enthalten kann. Üblicherweise enthält das Reaktionsproduktgemisch, jeweils bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch, 1 bis 30 Gew.-% Acrylsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Propen und 0,05 bis 1 Gew.-% Acrolein, 0,05 bis 10 Gew.-% Sauerstoff, 0,05 bis 2 Gew.-% Essigsäure, 0,01 bis 2 Gew.-% Propionsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Formaldehyd, 0,05 bis 2 Gew.-% Aldehyde, 0,01 bis 0,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid und 20 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 98 Gew.-% inerte Verdünnungsgase. Als inerte Verdünnungsgase sind insbesondere gesättigte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Kohlenwasserstoffe, wie 0 bis 90 Gew.-% Methan und/oder Propan, daneben 1 bis 30 Gew.-% Wasserdampf, 0,05 bis 15 Gew.-% Kohlenoxide und 0 bis 90 Gew.-% Stickstoff, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Verdünnungsgas, enthalten.

#### Stufe (b)

In Stufe (b) wird das Reaktionsprodukt aus Stufe (a) mit einem höher als die Acrylsäure siedenden Lösungsmittel absorbiert. Hierfür eignen sich alle hochsiedenden Lösungsmittel, wie sie oben bei der Beschreibung zur Reinigung von Acrylsäure aus einem Gemisch, das die Acrylsäure und ein hochsiedendes Lösungsmittel enthält, aufgeführt sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird in Stufe (b) das aus Stufe (a) erhaltene heiße Reaktionsprodukt vor der Absorption durch Teilverdampfen des Lösungsmittels in einem geeigneten Apparat, z. B. einem Direktkondensator oder Quenchapparat, abgekühlt. Hierfür eignen sich insbesondere Venturiwäscher, Blasensäulen oder Sprühkondensatoren.

Die Absorption erfolgt zweckmäßigerweise in einer Gegenstromabsorptionskolonne, die vorzugsweise mit Ventil- oder Dualflowböden bestückt ist, die von oben mit dem Lösungsmittel beaufschlagt werden. Das gasförmige Reaktionsprodukt wird von unten in die Kolonne eingeleitet und anschließend auf Absorptionstemperatur abgekühlt. Die Abkühlung erfolgt vorteilhafterweise durch Kühlkreise, d. h. Lösungsmittel wird aus der Kolonne abgezogen, in Wärmetauschern abgekühlt und wieder an einer Stelle oberhalb der Abzugsstelle der Kolonne zugeführt. In diese Lösungsmittelkreise kondensieren neben der Acrylsäure schwer- und mittelsiedende NebenkompONENTEN sowie ggf. verdampftes Lösungsmittel. Sobald der Reaktionsproduktstrom auf die Absorptionstemperatur abgekühlt ist, erfolgt die eigentliche Absorption. Dabei wird der im Reaktionsprodukt verbliebene Rest der Acrylsäure absorbiert sowie ein Teil der leichtsiedenden NebenkompONENTEN. Das verbleibende, nicht absorbierte gasförmige Reaktionsprodukt wird zweckmäßigerweise weiter abgekühlt, um den kondensierbaren Teil der leichtsiedenden NebenkompONENTEN davon, insbesondere Wasser, Formaldehyd und Essigsäure, durch Kondensation abzutrennen. Dieses auch als Sauerwasser bezeichnete Kondensat, das noch Acrylsäure gelöst enthalten kann, kann mit einem kleinen Teilstrom von Lösungsmittel behandelt werden, um die Acrylsäure in das Lösungsmittel zu extrahieren und somit aus dem Sauerwasser zurückzugewinnen. Der nicht kondensierte, verbleibende Gasstrom besteht überwiegend aus Stickstoff, Kohlenoxiden und nicht umgesetzten Edukten. Vorzugsweise wird dieser wieder als Verdünnungsgas der Stufe (a) zugeführt.

Aus dem Sumpf der Absorptionskolonne wird ein Gemisch gezogen, das neben der Acrylsäure und dem hochsiedenden Lösungsmittel schwer- und mittelsiedende NebenkompONENTEN sowie einen geringen Anteil an leichtsiedenden NebenkompONENTEN enthält. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Gemisch 5 bis 40 Gew.-% Acrylsäure, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% Acrylsäure, und 60 bis 95 Gew.-% Lösungsmittel, insbesondere 70 bis 90 Gew.-% Lösungsmittel, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Acrylsäure und Lösungsmittel, sowie 1 bis 20 Gewichtsteile NebenkompONENTEN, insbesondere 2 bis 10 Gewichtsteile NebenkompONENTEN, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Acrylsäure und Lösungsmittel.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der aus dem Sumpf der Absorptionskolonne abgezogene Strom zur Entfernung von Leichtsiedern einer Desorption unterzogen. Vorteilhafterweise wird diese in einer Kolonne, die vorzugsweise mit Ventil- oder Dualflow-Böden, aber auch mit Füllkörpern oder geordneten Packungen bestückt sein kann, in Anwesenheit eines sogenannten Stripp- oder Abstreifgases durchgeführt. Bei dem Strippgas kann jedes inerte Gas oder Gasgemisch verwendet werden, vorzugsweise wird ein Gasgemisch von Luft und Stickstoff verwendet. Da bei der Desorption auch größere Mengen an Acrylsäure mitgestrippt werden können, wird zweckmäßigerweise dieser Strom aus wirtschaftlichen Gründen nicht verworfen, sondern rezirkuliert, z. B. in die Absorptionskolonne. Die Leistung der zur Desorption verwendeten Kolonne läßt sich erhöhen, wenn man die Leichtsieder vor dem Einleiten in die Kolonne aus dem Strippgas entfernt. Bei Einsatz einer Desorption kann aus dem Sumpf der zur Desorption verwendeten Kolonne ein nahezu leichtsiederfreier, mit Acrylsäure beladener Lösungsmittelstrom abgezogen werden. Vorzugsweis wird die Desorption so durchgeführt, wie sie in DE-A 196 06 877 beschrieben ist.

#### Stufe (c)

Das in der vorhergehenden Stufe nach der Absorption und ggf. einer Desorption erhaltene Gemisch wird in der Verfahrensstufe (c) zur Abtrennung der Acrylsäure kristallisiert gemäß dem oben beschriebenen Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das in Stufe (b) nach der Absorption und ggf. einer Desorption erhaltene Gemisch vor der Reinigung in Stufe (c) einer Destillation unterworfen. Für die Destillation kann grundsätzlich jede Destillationskolonne verwendet werden. Die Destillation oder Destillationsstufe kann einstufig oder mehrstufig durchgeführt werden. Bei einer einstufigen Destillation, bei der eine nur relativ grobe Abtrennung des Gemisches vom Lösungsmittel erreicht wird, wird zweckmäßigerweise ein einfacher Verdampfer, z. B. eine Blase, eingesetzt. Bei einer mehrstufigen oder fraktionierten Destillation (auch Rektifikation genannt), die vorteilhafterweise in Rektifizierkolonnen durchgeführt wird, kann die Rohsäure am Kopf abgezogen werden, wodurch eine gute Abtrennung des Lösungsmittels und ggf. vorhandener Schwertsieder von der Säure und ggf. vorhandenen leicht- und mittelsiedenden NebenkompONENTEN erzielt wird, oder die Rohsäure kann aus dem Seitenabzug der Kolonne gewonnen werden. Im letzteren Fall

wird eine gute Auftrennung des Gemisches in Lösungsmittel und ggf. vorhandene schwersiedende Nebenkomponenten im Sumpf, Rohsäure und ggf. vorhandene mittelsiedende Nebenkomponenten im Seitenabzug sowie vorhandene leichtsiedende Nebenkomponenten am Kopf der Kolonne erreicht. Zweckmäßigerweise wird bei mehrstufiger Destillation eine Kolonne mit Siebböden, z. B. Dualflowböden oder Querstromsiebböden aus Metall, verwendet. Vorteilhafterweise wird im Bereich des Auftriebsteils der Kolonne, insbesondere am Kopfteil der Kolonne, ein Polymerisationsinhibitor oder Stabilisator, insbesondere Phenothiazin oder ein anderer in EP-A 0 765 856 beschriebener Stabilisator, zugesetzt.

Anders als in der DE-A-196 06 877 wird bei einer mehrstufigen Destillation gemäß der Erfindung der Auftriebsteil der Kolonne nicht verlängert, sondern die Kolonne oder der Auftriebsteil verkürzt, wodurch erfindungsgemäß im Seitenabzug oder über Kopf eine Acrylsäure (Rohsäure) mit einem höheren Anteil an Verunreinigungen abgezogen wird. Durch die Verkürzung der Kolonne oder deren Auftriebsteil reduziert sich der Druckverlust über die Kolonne, was zu einer geringeren Temperaturbelastung im Bereich der Sumpfverdampfer und entlang der Kolonne führt. Gegenüber der in DE-A-196 06 877 verwendeten Destillationskolonne, die eine möglichst hohe Zahl von theoretischen Böden (oder Einbauten) besitzt, wird erfindungsgemäß eine Destillations- oder Rektifizierkolonne verwendet, deren Zahl an theoretischen Böden verringert ist. Die aus dem Seitenabzug oder über Kopf erhaltene Rohsäure wird dann der Kristallisation gemäß Stufe (c) zugeführt und dort gereinigt. Das Sumpfprodukt der Destillationskolonne oder des einfachen Verdampfers wird zweckmäßigerweise der Absorptionskolonne rückgeführt. Wird bei einer mehrstufigen Destillation die Rohsäure aus dem Seitenabzug der Kolonne gewonnen, wird der Strom vom Kopf der Kolonne, da er noch Acrylsäure enthalten kann, zweckmäßigerweise der Absorptionsstufe (b) rückgeführt.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird in einer weiteren Stufe (d) die in Stufe (c) nach der Abtrennung der Kristalle anfallende Mutterlauge wenigstens teilweise in die Absorptionsstufe und/oder, bei Durchführung einer Destillation, in die Destillationsstufe zurückgeführt. Vorzugsweise führt man in Stufe (d) zwischen 20 und 80 Gew.-% der Mutterlauge, insbesondere zwischen 30 und 80 Gew.-% der Mutterlauge, in die Destillationsstufe und/oder Absorptionsstufe zurück.

Bei Durchführung einer Destillation wird eine Rohsäure gewonnen, die vorzugsweise 85 bis 99,9 Gew.-% Acrylsäure, insbesondere 90 bis 99,5 Gew.-% Acrylsäure, und 0,1 bis 15 Gew.-% Lösungsmittel, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-% Lösungsmittel, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Acrylsäure und Lösungsmittel, sowie 1 bis 20 Gewichtsteile Verunreinigungen/-Nebenkomponenten, insbesondere 2 bis 10 Gewichtsteile Verunreinigungen/-Nebenkomponenten, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Acrylsäure und Lösungsmittel, enthält.

Die Erfindung bietet gegenüber der DE-A-196 06 877 den Vorteil, daß eine Rektifikationskolonne mit weniger theoretischen Böden oder verkürztem Auftriebsteil eingesetzt werden kann. Da damit die Temperatur entlang der Kolonne reduziert wird, verringert sich die Polymerisationsneigung der Acrylsäure. Dadurch bildet sich weniger Polymerisat, das die Kolonne verstopfen könnte. Weniger Polymerisat bildet sich auch deshalb, weil die abgezogene Rohsäure stärker verunreinigt ist und die Polymerisationsneigung umso ausgeprägter ist, je reiner und konzentrierter die Acrylsäure ist. Zusätzlich ermöglicht weniger Polymerisatbildung die Einsparung von Polymerisationsinhibitoren. Damit erhöht sich die Betriebsdauer und Standzeit der Acrylsäureanlage. Trotz des Einsatzes einer gegenüber der DE-A-196 06 877 verkürzten Rektifikationskolonne wird bei der Erfindung durch die anschließende kristallisative Aufreinigung eine Acrylsäure von annähernd gleicher Reinheit wie in DE-A-196 06 877 erhalten.

Darüber hinaus kann erfindungsgemäß sogar ganz ohne Destillationskolonne gearbeitet werden. Dies bietet den Vorteil, daß überhaupt keine Polymerisation der Acrylsäure mehr stattfindet, da die Kristallisation bei niedrigen Temperaturen durchgeführt wird. Damit werden der Einsatz von Polymerisationsinhibitoren und das Fouling vermieden. Es war überraschend, daß es möglich ist, Acrylsäure aus einem Gemisch, das bei der Absorption eines acrylsäurehaltigen Reaktionsprodukts in ein hochsiedendes Lösungsmittel entsteht, direkt kristallisiert werden kann und daß hiermit Acrylsäure sehr hoher Reinheit erhalten wird.

Die Erfindung wird anhand des folgenden Beispiels, das eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darstellt, näher erläutert.

#### BEISPIEL

Ein Strom gemäß der in Tabelle 1 unten angegebenen Zusammensetzung wurde einer mehrstufigen Destillation (mit 3 theoretischen Stufen) unterzogen.

Tabelle 1

Acrylsäure	26,3 Gew.-%
Diphyl*	58,1 Gew.-%
Dimethylphthalat	12,3 Gew.-%
Essigsäure	0,22 Gew.-%
Maleinsäureanhydrid	0,91 Gew.-%
Benzoesäure	0,85 Gew.-%
Aldehyde	0,51 Gew.-%
Wasser	0,12 Gew.-%
Rest	0,69 Gew.-%

\* Gemisch aus etwa 25 Gew.-% Diphenyl (Biphenyl) und etwa 75 Gew.-%

Diphenylether

Am Kopf der Destillationskolonne wird ein Strom gemäß der in Tabelle 2 unten angegebenen Zusammensetzung als Feed für die Kristallisation abgezogen.

Tabelle 2

Acrylsäure	85,9 Gew.-%
Diphyl*	9,3 Gew.-%
Dimethylphthalat	1,1 Gew.-%
Essigsäure	2,1 Gew.-%
Maleinsäureanhydrid	0,09 Gew.-%
Benzoesäure	0,12 Gew.-%
Aldehyde	0,76 Gew.-%
Wasser	0,61 Gew.-%
Rest	0,02 Gew.-%

\* Gemisch aus etwa 25 Gew.-% Diphenyl (Biphenyl) und etwa 75 Gew.-%

Diphenylether

Dieser Feed (3.442 g) wurde in einem 5-l-Rührbehälter mit Wendelrührer kristallisiert. Die Kristallisationswärme wurde über den Doppelmantel des Behälters abgeführt. Die Gleichgewichtstemperatur der Lösung betrug 11,2°C. Die bei der Kristallisation erzeugte Suspension (27 g Feststoff/100 g Suspension) wurde auf einer Zentrifuge bei 2.000 U/min (Zentrifugendurchmesser 250 mm) und einer Schleuderzeit von 1 min in die Kristalle und die Mutterlauge getrennt. Die Kristalle (929,3 g) wurden anschließend mit aufgeschmolzenem Kristallinat (280 g) 1 min lang bei 2.000 U/min gewaschen.

Die Analyse der Kristalle ergab folgende Zusammensetzung:



Tabelle 3

5	Acrylsäure	99,42 Gew.-%
	Diphyl*	0,023 Gew.-%
	Dimethylphthalat	0,001 Gew.-%
10	Essigsäure	0,38 Gew.-%
	Maleinsäureanhydrid	0,0045 Gew.-%
	Benzoesäure	0,006 Gew.-%
15	Aldehyde	0,038 Gew.-%
	Wasser	0,041 Gew.-%
20	Rest	0,087 Gew.-%

\* Gemisch aus etwa 25 Gew.-% Diphenyl (Biphenyl) und etwa 75 Gew.-%

#### Diphenylether

Somit ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung hochreiner Acrylsäure aus einem Gemisch, das unter anderem die Acrylsäure und ein höhersiedendes Lösungsmittel enthält.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die Acrylsäure aus einem Gemisch, das die Acrylsäure und ein höher als die Acrylsäure siedendes Lösungsmittel enthält, kristallisiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Acrylsäure aus einem Gemisch kristallisiert, das zusätzlich Verunreinigungen oder NebenkompONENTEN enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch ein Lösungsmittel enthält, dessen Siedepunkt bei Normaldruck 180 bis 400°C beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch ein Lösungsmittel aus Diphenylether, Diphenyl und ggf. Dimethylphthalat enthält.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kristallisation bei einer Temperatur zwischen +14 und -30°C durchführt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch 60 bis 99,9 Gew.-% Acrylsäure und 0,1 bis 40 Gew.-% hochsiedendes Lösungsmittel, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Acrylsäure und Lösungsmittel, enthält und weiterhin 0 bis 35 Gewichtsteile Verunreinigungen/NebenkompONENTEN, bezogen auf 100 Gewichtsteile Acrylsäure und Lösungsmittel, enthält.
7. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch
  - a) Herstellung eines gasförmigen Reaktionsprodukts, das im wesentlichen die Zusammensetzung eines Reaktionsgemischs der katalytischen Gasphasenoxidation von C<sub>3</sub>-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon zu Acrylsäure hat,
  - b) Absorption des Reaktionsprodukts mit einem höher als die Acrylsäure siedenden Lösungsmittel unter Erhalt eines Gemisches, das die Acrylsäure und das höhersiedende Lösungsmittel enthält, und
  - c) Reinigung der Acrylsäure aus dem Gemisch der vorhergehenden Stufe nach einem Verfahren wie in einem der vorhergehenden Ansprüche definiert.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Stufe (b) bei der Absorption erhaltene Gemisch vor der Reinigung von Stufe (c) einer einstufigen oder mehrstufigen Destillationsstufe unterzieht.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer weiteren Stufe (d) die in Stufe (c) nach der Abtrennung der Kristalle anfallende Mutterlauge wenigstens teilweise in die Destillationsstufe und/oder die Absorptionsstufe zurückführt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man in Stufe (d) zwischen 20 und 90 Gew.-% der Mutterlauge in die Destillationsstufe und/oder Absorptionsstufe zurückführt.